

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

LITHIUM BATTERY

Patent Number: JP2230662
Publication date: 1990-09-13
Inventor(s): KOSEKI KEIICHI; others: 03
Applicant(s): TONEN CORP
Requested Patent: ☐ JP2230662
Application Number: JP19890050153 19890303
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M6/22; H01M2/16
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a thin film battery which is flexible and easy to handle by using a composite film prepared by impregnating an electrolyte solution in through holes of a solid polymer porous thin film and immobilizing it as the electrolyte.

CONSTITUTION: A solid polymer porous film having a thickness of 0.1-50μm, and a porosity of 40-90% is formed with a polymer material having high mechanical strength such as polyolefin. The porous film is impregnated, coated, or sprayed with an electrolyte solution, then the electrolyte is immobilized in the pores of the thin film to form an electrolyte thin film 1. The film 1 is interposed between an anode 2 made of a lithium foil and a cathode 3 made of a carbon composite film to form a lithium primary battery. The electrolyte obtained is flexible and easy to handle same as a solid electrolyte thin film with high conductivity of electrolyte solution maintained.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-230662

⑤ Int. Cl.³

H 01 M 6/22
2/16

識別記号

C
P

庁内整理番号

8222-5H
6435-5H

⑬ 公開 平成2年(1990)9月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 リチウム電池

⑯ 特 願 平1-50153

⑰ 出 願 平1(1989)3月3日

⑱ 発 明 者 古 関 恵 一 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 佐 伯 和 男 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 河 野 公 一 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 伊 藤 卓 爾 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑲ 出 願 人 東 燃 株 式 会 社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 青 木 朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

リチウム電池

2. 特許請求の範囲

1. 固体高分子多孔性薄膜の貫通孔中に電解質溶液を含浸し、不動化した複合膜を電解質とし、これを正極及びリチウム負極で挟んで成ることを特徴とするリチウム電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はリチウム電池に関し、より詳しく述べると電解質溶液を固体高分子多孔性薄膜中に不動化し、電解質溶液の高い導電性と固体電解質の取扱い性の双方を有するリチウム電池に関する。

(従来の技術)

リチウムを負極活物質に用いるリチウム電池は保存性がよく、しかも大電池放電が可能であり、さらに正極活物質の選択の範囲が広いという特長を有し、そのためミニチュア電池に用いられてい

る。

ボタン型リチウム電池は、皿状缶に正極合剤を入れ、その上部に隔膜、さらに電解液保持セパレータをおき電解液を含浸させ、そして上部キャップに負極リチウムを入れたものが知られている。セパレータはリチウム負極と正極の間隔を保持するためのもので、ポリプロピレンの不織布などの合成繊維不織布が用いられている。このとき用いられる電解液はプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルサルフォキサイド、メチルテトラヒドロフラン、スルフォランの一種又は二種以上の混合溶媒系にLiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃等を溶解させたものである。もちろん、電解液の漏出を防止するために電池は密封されている。

最近、超薄型電池、カード型電池、ベーパー電池などと称されるさらに薄型(0.5mm)のリチウム電池が開発されているが、これらの電池では、セパレータが薄いので電解液を十分に保持できない

ので、内部の電池要素全体を電解液に浸漬する状態にしたり、薄膜化に限界があるため貫通孔を有する微孔性合成樹脂フィルムを使用し、周辺部で接着封止するなどの工夫がされているが、セパレータに電解液を保持する点ではコイン型と同様である。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記の如き薄膜型電池では、内部の電池要素全体が電解液に浸漬する状態にする場合、組立時に電解液が周辺側へ流れ出易く、必要量の制御が困難である。また、周辺部で接着封止する方法も均一に封止することが困難であり、また接着剤が電池性能に悪影響があるなどの問題がある。

固体電解質を用いれば、液漏れの心配のない、超薄型の電池や積層型の電池を作ることができる。そこで、比較的高いリチウムイオン導電性を示す固体として Li_3N 、 $\text{Li}_x\text{ZnGe}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ などが見出されているが、これらの固体電解質は電解質溶液と比べれば常温付近での導電性が低

く、その他安定性などいろいろの問題があり、まだ実用化されていない。

そこで、本発明は、電解液溶液並みの導電性を有し、固体電解質のようにフレキシブルで取扱性の良好な電解質からなる薄膜電池を提供すること、またそれによってより薄い薄膜電池を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明は、固体高分子多孔性薄膜の貫通孔中に電解質溶液を含浸し、不動化した複合膜を電解質とし、これを正極及びリチウム負極で挟んで成ることを特徴とするリチウム電池を提供する。

本発明の電解質は固体高分子多孔性薄膜の空孔中に電解質溶液を不動化した複合膜からなる。この電解質は電解質溶液の高い導電性を有しながら、なおかつ固体電解質薄膜と同様にフレキシブルで扱い容易であるという特長を有する。

この目的に用いる固体高分子多孔性薄膜として

は、膜厚が $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、空孔率が40%~90%、破断強度が $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、平均貫通孔径が $0.001\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ である固体高分子多孔膜が好ましい。この固体高分子多孔薄膜は、その空孔中に電解質溶液を不動化し、固体状の電解質として十分な機能を安定的に保持することができる。

すなわち、この多孔性薄膜の厚さは、 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ である。厚さが $0.1\mu\text{m}$ 未満では支持膜としての機械的強度の低下および取り扱い性の面から実用に供することが難しい。一方、 $50\mu\text{m}$ を超える場合に突効抵抗を低く抑えるという観点から好ましくない。また、多孔性薄膜の空孔率は、40%~90%とすべきであり、好ましくは60%~90%の範囲である。空孔率が40%未満では電解質としてのイオン導電性が不十分となり、一方90%を超えると支持膜としての機能的強度が小さくなり実用に供することが難しい。また粒子透過法により測定した平均貫通孔径が $0.001\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.005\mu\text{m}\sim 0.05\mu\text{m}$ とする。

さらに、粒子透過法で測定した最大孔径は平均孔径に対して200%以下、好ましくは130%以下とする。平均貫通孔径が $0.001\mu\text{m}$ 未満になると、電解質溶液の空孔内への充填が幾何学的制約のため困難となり、また $0.1\mu\text{m}$ 以上では毛管凝縮作用による電解質溶液の空孔内への充填、および漏出防止が困難となる。さらに、その破断強度は $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上を有することにより支持膜としての実用化を可能とする。

本発明に用いる多孔性薄膜は上記のような電解質溶液の支持体としての機能を持ち、機械的強度のすぐれた高分子材料からなる。化学的安定性の観点から、例えばポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンを用いることができるが、本発明の多孔構造の設計や薄膜化と機械的強度の両立の容易さの観点から、特に重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリオレフィンが適当である。すなわち、オレフィンの単独重合体または共重合体の、結晶性の線状ポリオレフィンで、その重量平均分子量が 5×10^5 以上、

好ましくは $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ のものを少くとも部分的に含有する。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などがあげられる。これらのうちでは重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンまたはポリプロピレンを含有することが好ましい。ポリオレフィンの重量平均分子量は、得られる透過膜の機械的強度に影響する。超高分子量ポリオレフィンは、超延伸により極薄で高強度の製膜を可能とし、実効抵抗の低い高イオン導電性薄膜の支持体となる。重量平均分子量が 5×10^5 未満のポリオレフィンのみでは、超延伸による極薄高強度の膜が得られない。

上記のような多孔性薄膜は次のような方法で製造できる。超高分子量ポリオレフィンを流動パラフィンのような溶媒中に1重量%~15重量%を加熱溶解して均一な溶液とする。この溶液からシートを形成し、急冷してゲル状シートとする。このゲル状シート中に含まれる溶媒量を、必要に

じて塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出処理して10重量%~90重量%とする。このゲル状シートをポリオレフィンの融点以下の温度で加熱し、面倍率で10倍以上に延伸する。この延伸膜中に含まれる溶媒を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出除去した後に乾燥する。

本発明で用いる電解質溶液は電解質として LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiB}\phi_4$ (ϕ =フェニル基)、 LiSCN 等のリチウム塩を用い、溶媒としてポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール・モノエーテル、ポリエチレングリコール・ジエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール・モノエーテル、ポリプロピレングリコール・ジエーテル等のポリエーテル類又はこれらのポリエーテル類の共重合体であるポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール・モノエーテル、またはポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール・ジエーテル、これらのポリオキシアルキレン類とエ

チレンジアミンとの縮合物、リン酸エステルや飽和脂肪酸及び芳香族エステル等またはこれらの高分子に、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート、メチルフラン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルサルフォキサイド、メチルテトラヒドロフラン、スルフォラン、メチルチオフェン、メチルチアゾール、エトキシジメトキシエタンの一種又は二種以上の溶媒を加えて用いる。固体高分子多孔性薄膜、特に $0.001 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ の平均貫通孔径をもつそれは、接触角が 90° 以下の溶液を毛管凝縮作用によってとり込み、不動化することができる。好ましくは接触角が 70° 以下であり、また 20°C における溶液の表面張力が $70 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下、好ましくは $50 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ でなければならない。電解質溶液の表面張力を γ 、固体高分子に対する接触角を θ 、および空孔を半径 R の円筒形の毛細管と仮定すると、電解質溶液を毛細管内に凝縮させ、保持する力 ΔP は

$$\Delta P = \frac{2 \gamma \cos \theta}{R}$$

と近似できる。従って、電解質溶液を空孔中に充填するためには接触角が 90° 以下であると同時に多孔膜が小さい孔径を有することが重要である。例えば孔径を $1 \mu\text{m}$ から $0.01 \mu\text{m}$ に下げることにより ΔP は2桁増大する。

電解質溶液を固体高分子多孔性薄膜の空孔中に不動化させるには、電解質溶液を多孔性薄膜に含浸、塩布又はスプレーすればよい。

本発明で用いる負極はリチウム又はリチウム-アルミニウム合金をはじめとするリチウム合金、カーボン含有ポリマーを熱分解に生成したカーボンが挙げられる。またカーボンファイバーを用いてカーボン極とすることができる。さらにポリフェニレン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレンサルファイド等の導電性高分子とリチウム又はリチウム合金との複合物を用いることができる。

本発明で用いる正極は活性炭、 V_2O_5 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、

MoS_2 , TiS_2 , MnO_2 , MoS_2 , $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, MoO_3 , $\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, Li_xTiTe_2 , 銅シェブレル相硫化物, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$, MoS_2 , LiAlCl_2 , MoV_2O_7 , 若しくは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン等のポリマー正極が挙げられる。好ましくは V_2O_5 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ からなる。

好ましい正極材料の1例はアモルファス酸化クロム ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) であり、 $\text{Li}/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ は高いエネルギー密度 (単位重量当りの電力) を可能にする。 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ は Cr_2O_3 (結晶) と水と少量の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の混合物を加熱して得ることができる。また、結晶性 Cr_2O_3 は CrO_3 をオートクレープ中で加熱して得ることができる。

本発明のリチウム薄膜電池は電解質が固体状薄膜からなるのでその組立は極めて容易である。すなわち、電解質薄膜の一方の面にリチウム負極、他方の面に正極を配置し、封止するだけでよい。しかも、負極及び正極を薄膜成膜技術を使用して成膜すれば、本発明のリチウム電池は極めて薄く

することが容易である。その上、薄くしても、液漏れの心配はなく、また前に述べた従来技術の接着剤で密封する場合のような問題もない。

(作 用)

固体高分子多孔性薄膜中に電解質溶液を不動化するので、取扱い上は固体薄膜としての性質を有し、かつ電解質すなわち導電性では電解質溶液の性質を有することができる。また、このような多孔性薄膜は電池の組立も容易であり、かつより薄く作製することも可能であるので、電池としての薄膜化または大面積化が可能である。

(実施例)

以下に本発明を実施例により説明する。

なお、膜の評価は次の方法を用いた。

- (1) 膜厚：膜断面を走査型電子顕微鏡により測定
- (2) 破断強度：ASTM D882準拠
- (3) 平均貫通孔径：粒子透過法
- (4) 空孔率：水銀ポロシメーター法

(5) 膜抵抗：リチウムおよび白金電極を用い、アルゴン雰囲気中、25℃において測定した複素インピーダンスプロットから求めた比抵抗値と膜厚値から実効抵抗を算出した。

(6) 表面張力：ウィルヘルミー式表面張力測定

(7) 接触角：液滴法

実施例 1

重量平均分子量 (M_w) 2×10^6 のポリエチレン 4.0 重量% を含む流動パラフィン (64 cst / 40℃) 混合液 100 重量部に 2, 6-ジ-*n*-ブチル-*P*-クレゾール 0.125 重量部とテトラキス〔メチレン-3-(3, 5-ジ-*n*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート〕メタン 0.25 重量部を、酸化防止剤として加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレープに充填し、200℃迄加熱して90分間攪拌し均一な溶液とした。

この溶液を加熱した金型に充填し、50℃迄急冷してゲル状シートを得た。このゲル状シートを塩化メチレン中に60分間浸漬した後、平滑板にはり付けた状態で塩化メチレンを蒸発乾燥し、流

動パラフィン量が異なる7種類の原反シートを得た。得られた原反シートを115℃~130℃の温度で同時二軸延伸を行い、得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して多孔性薄膜を得た。

この多孔性ポリエチレン薄膜を平均分子量約340のポリオキシプロピレングリコール・モノエーテルの9.0%過酸素酸リチウム溶液に浸漬し、溶液を含浸させた。

これらの膜をガス透過率測定用に作成したセルにセットして一次側にゲージ圧で10 kg/cm²の酸素、および窒素を加圧し透過してくるガス量を測定し、それぞれの電解質薄膜の加圧下および減圧下において溶液が多孔膜の空孔中に安定に不動化されていることを観察した。

この多孔性薄膜および電解質薄膜の諸特性は次の通りであった。

膜厚	0.01mm
空孔率	80%
破断強度	2700kg/cm ²

平均貫通孔径(d_{50})	0.025
最大孔径(d_0)	0.028
d_0/d_{50}	1.12
Li	
表面張力	30dyne \cdot cm $^{-1}$
接触角	17°
透過速度比O $_2$ /N $_2$	2.2
実効抵抗	30 Ω cm 2

この電解質薄膜を用いて、第1図に示す如き構造のコイン型リチウム一次電池を作製した。図中、参照数字1が厚さ0.01mmの電解質薄膜であり、アノード2は厚さ0.6mmのリチウム箔、カソード3は厚さ1.30mmの α -Cr $_2$ O $_3$ /カーボン複合膜で、テフロンバインダーを加え、ペレットに成形して作製したものであり、カレントコレクタ4として厚さ0.20mmのSUSメッシュを用い、ケースはアノード側5、カソード側6ともに厚さ0.20mm厚のSUSを用いた。コイン型電池は全体として直径20.0mm、厚さ2.5mmであった。

このコイン型リチウム電池の特性を測定したと

ころ、下記の通りであった。比較のために市販のコイン型リチウム電池（三洋電機製CR2025：外径20.0mm、高さ2.5mm）の特性を併せて示す。

	実施例(1)	CR2025
電圧(V)	3.5	3.0
容量(mAH)	200	140
重さ(g)	2.1	2.5

注) 実施例の電池の開放電圧は3.78Vであったが、放電時に3.5Vで安定化した。

注) 容量は、終止電圧2.0Vまでの容量を示す。この試作品はコイン型電池であるが、より薄いベーパー電池などを容易に製作できることは明らかである。

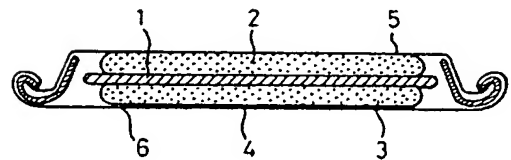
(発明の効果)

本発明によれば、電解質溶液の高い導電性と固体薄膜のフレキシビリティ及び取扱い容易性を有する電解質薄膜を用いた安定で高性能の超薄型リチウム電池を作製することが可能になる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例のコイン型リチウム電池の模式図である。

- 1…電解質薄膜、 2…アノード、
3…カソード、 4…カレントコレクタ、
5…アノードケース、 6…カソードケース。



特許出願人

東亜燃料工業株式会社

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗
弁理士 石 田 敬
弁理士 古 賀 哲 次
弁理士 山 口 昭 之
弁理士 西 山 雅 也

実施例のリチウム電池

第1図